

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000907

International filing date: 25 January 2005 (25.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-020976
Filing date: 29 January 2004 (29.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

08.2.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 9 日
Date of Application:

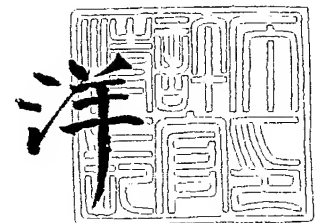
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 0 9 7 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 0 9 7 6]

出 願 人 大 陽 日 酸 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 2 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 8 2 9 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 J15630A1
【提出日】 平成16年 1月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01D 53/34 115
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内
 【氏名】 長谷川 英晴
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内
 【氏名】 石原 良夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000231235
 【氏名又は名称】 日本酸素株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108578
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 詔男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100089037
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡邊 隆
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青山 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094400
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107836
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西 和哉
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108453
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村山 靖彦
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008707
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706458

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

粒状で、多孔質であり、その表面の一部が水酸化カルシウムとなっている酸化カルシウムからなり、半導体製造装置から排出される排ガスに含まれるフッ化物ガスまたは金属水素化物と反応して、これを除去することを特徴とする排ガス処理剤。

【請求項 2】

比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の排ガス処理剤。

【請求項 3】

空間率が $10 \sim 50 \%$ であることを特徴とする請求項 1 記載の排ガス処理剤。

【請求項 4】

粒状の炭酸カルシウムを焼成して得られたことを特徴とする請求項 1 記載の排ガス処理剤。

【請求項 5】

粒状に成型した水酸化カルシウムを焼成して得られたことを特徴とする請求項 1 記載の排ガス処理剤。

【請求項 6】

酸化カルシウムを水和反応によって水酸化カルシウムとした後、これを焼成して得られたことと特徴とする請求項 1 記載の排ガス処理剤。

【請求項 7】

半導体製造装置から排出される排ガスを気体状のまま、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の排ガス処理剤に接触させることを特徴とする排ガスの処理方法。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の排ガス処理剤を充填してなる反応除去部を備えたことを特徴とする排ガスの処理装置。

【請求項 9】

排ガス処理剤を空隙率 $30 \sim 70 \%$ で充填したことを特徴とする請求項 8 記載の排ガスの処理装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】排ガス処理剤および排ガスの処理方法ならびに排ガスの処理装置

【技術分野】

【0001】

この発明は、半導体製造装置等から排出される排ガス中に含まれるフッ化物ガス、金属水素化物ガス（以下、これらをまとめて有害ガス成分と呼ぶ。）を除去するための排ガス処理剤およびこれを用いた処理方法ならびに処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体製造装置等から排出される排ガスには、 CF_4 、 C_2F_8 、 SiF_4 、 SF_6 などのフッ化物ガスや、 PH_3 、 SiH_4 、 GeH_4 、 AsH_3 などの金属水素化物ガスが含まれている。これらのフッ化物ガスおよび金属水素化物ガスは有害であるため、排ガスを外部に排出する際には、これら有害ガス成分を除去する必要がある。

このため、従来より種々の吸着剤を用いて、このような有害ガス成分を除去する方法が提案されている。

【0003】

しかしながら、吸着剤による除去では、吸着剤の表面部での物理的、化学的な吸着反応が主となるため、吸着剤単位量当たりの処理量が少なく、多量の吸着剤が必要となる。

また、処理後の吸着剤を廃棄処分する場合にも、特別の廃棄処理を施し、吸着された有害ガス成分が脱離して再汚染が生じないようにしなければならないなどの不都合があった。

一方、反応剤による除去も提案されているが、反応除去では表面数原子層での反応が主となるため、反応剤単位量当たりの処理量が少なく、多量の反応剤が必要となる。

【0004】

この課題を解決するために、特開平10-15349号公報には、石炭、活性炭等の炭素質固体材料と、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属化合物からなる反応剤が開示されている。しかしながら、この反応剤では、炭素質固体材料とアルカリ土類金属がほぼ同等量混合されているため、たとえアルカリ土類金属の反応効率が90%程度になっても、反応剤全体としては50%未満の反応効率となり、その結果、反応剤の交換頻度が多くなるという問題点があった。

【特許文献1】特開平10-15349号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

よって、この発明における課題は、半導体製造装置などから排出される排ガス中に含まれる有害ガス成分を除去する排ガス処理剤として、処理剤単位量当たりの処理量が多く、少量の処理剤で多量の排ガスを処理でき、しかも処理後の処理剤を廃棄処分する際にも、特別の廃棄処理を施す必要のない排ガス処理剤を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

かかる課題を解決するため、

請求項1にかかる発明は、粒状で、多孔質であり、その表面の一部が水酸化カルシウムとなっている酸化カルシウムからなり、半導体製造装置から排出される排ガスに含まれるフッ化物ガスまたは金属水素化物と反応して、これを除去することを特徴とする排ガス処理剤である。

請求項2にかかる発明は、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする請求項1記載の排ガス処理剤である。

請求項3にかかる発明は、空間率が $10 \sim 50\%$ であることを特徴とする請求項1記載の排ガス処理剤である。

【0007】

請求項 4 にかかる発明は、粒状の炭酸カルシウムを焼成して得られたことを特徴とする請求項 1 記載の排ガス処理剤である。

請求項 5 にかかる発明は、粒状に成型した水酸化カルシウムを焼成して得られてことを特徴とする請求項 1 の排ガス処理剤である。

請求項 6 にかかる発明は、酸化カルシウムを水和反応によって水酸化カルシウムとした後、これを焼成して得られたことと特徴とする請求項 1 記載の排ガス処理剤である。

【0008】

請求項 7 にかかる発明は、半導体製造装置から排出される排ガスを気体状のまま、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の排ガス処理剤に接触させることを特徴とする排ガスの処理方法である。

請求項 8 にかかる発明は、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の排ガス処理剤を充填してなる反応除去部を備えたことを特徴とする排ガスの処理装置である。

請求項 9 にかかる発明は、排ガス処理剤を空隙率 30～70%で充填したことを特徴とする請求項 8 記載の排ガスの処理装置である。

【発明の効果】

【0009】

本発明の排ガス処理剤にあつては、多孔質であることから、その微細孔内部でも化学反応により有害ガス成分が反応して除去されるため、少量の処理剤で多量の排ガスを処理できる。また、化学反応を利用するので、処理後の処理剤は安定で無害なカルシウム化合物になり、これを廃棄処分する際に改めて特別の処理を行う必要がなく、逆に有用な化学原料として再利用できる。さらに、除去反応が発熱反応であるので、処理時に外部から加熱する必要がなく、エネルギーコストが安価となる。また、処理装置の構造が簡単で、設備費用も安価となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の排ガス処理剤は、98%以上の純度の酸化カルシウムからなり、その形状が球状、ペレット状の粒状である。なお、ペレット状処理剤を構成する 1 次粒子の粒子径が 200～500 μm 程度とされるがこの範囲に限定されることはない。また、1 次粒子を構成する 2 次粒子は、5～10 μm 程度の径の連続する柱状構造を有し、その空間部は互いに連通した構造、すなわち、メッシュフィルター状となっている。さらにその表面に開口する無数の微細孔が形成された多孔質であり、これら微細孔は互いに連通した構造となっている。この 2 次粒子構造を持つため、本発明の排ガス処理剤は、粉化しにくいという特徴を持つ。

また、この処理剤は、その実質的な表面積が非常に大きく、BET 法による比表面積は 1～100 m^2/g 程度となっている。また、その空間率が 10～50%となっている。ここでの空間率とは、粒子全体の見掛けの体積に対する全微細孔の体積の比で表されるものである。

【0011】

また、この排ガス処理剤では、微細孔の内表面を含めた表面の一部、例えば面積比で 10～80%が空気中の水分により、水和反応を起こして水酸化カルシウムとなっており、この水酸化カルシウムが有害ガス成分と実際に反応してこれを除去するようになっている。

このため、処理操作に進行に伴って、水酸化カルシウムが消費されることになるが、有害ガス成分との反応によって、水が生成され、この反応生成水で新たに酸化カルシウムから水酸化カルシウムが生成するので、すべての酸化カルシウムが水酸化カルシウムに変化するまで、処理能力が失われることはない。

【0012】

このような処理剤となる酸化カルシウムは、粒状の炭酸カルシウムを焼成することによって得られ、二酸化炭素が脱離する際に、その内部に無数の微細孔が形成されたものである。なお、焼成の際には酸化雰囲気中で 1000℃程度の温度で適宜処理すれば良い。粒状

の炭酸カルシウムには、廃水処理の際に副生するものを使用することもできる。

また、このような処理剤となる酸化カルシウムは、粒状に成型した水酸化カルシウムを脱水のために焼成することで得ることができる。この場合、焼成温度や時間を適宜選択することによって、2次粒子内部に水酸化カルシウムを残存させることもできる。

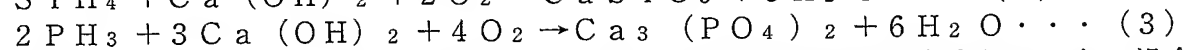
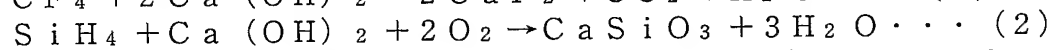
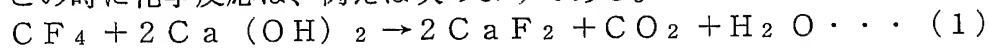
【0013】

さらに、このような処理剤となる酸化カルシウムは、酸化カルシウムを水和反応によって水酸化カルシウムとした後、これを再焼成して得ることができる。これは、カルシウムの酸化と水酸化を繰り返し行うことにより、2次粒子構造を維持したまま、モル体積の違いにより2次粒子の表面に微細孔を効率良く形成できるためである。

【0014】

本発明の排ガスの処理方法は、上述の排ガス処理剤に、半導体製造装置から排出された排ガスを気体状のまま、気相で接触せしめるものである。これにより、排ガス中の有害ガス成分が排ガス処理剤表面の水酸化カルシウムと反応して除去される。

この時に化学反応は、例えば次のようである。



反応式(2)、(3)における酸素としては、これが排ガス中に含まれていない場合には、別途酸素を外部から供給することになる。

また、これらの化学反応は、発熱反応であるので処理に際して加熱を必要とはせず、むしろ冷却して反応を促進するようにしてもよい。

本発明における半導体製造装置とは、半導体装置、平板ディスプレイ、太陽電池、磁性体薄膜などを製造するための装置であって、化学気相堆積(CVD)反応を利用して、これらを製造する装置を指す。

【0015】

本発明の排ガスの処理装置は、例えば図1に示すように、反応除去部1と、この反応除去部1内に充填された酸化カルシウムからなる排ガス処理剤2と、反応除去部1内に処理すべき排ガスを導入する導入管3と、反応除去部1から有害ガス成分が除去された排ガスを排出する導出管4と、導入管3に接続され、反応除去部1に酸素を供給する酸素供給管5とから構成されている。

反応除去部1は、容器11と、この容器11の開口部を塞ぐ蓋12とからなるものである。容器11は、アルミナ、石英などの耐食性材料からなる有底円筒状のもので、その底部には導出管5の開口部が形成され、また目皿13が設けられ、内部に充填されている排ガス処理剤2が漏出しないようになっている。

【0016】

蓋12は、アルミナ、石英などの耐食性材料からなる板状のもので、容器11に対して着脱自在に取り付けられており、必要に応じて内部に充填されている排ガス処理剤2を交換できるようになっている。また、蓋12には導入管3の開口部が形成されている。

そして、容器11内には上述の粒状の処理剤2が充填されているが、この時処理剤の充填率が30～70%となるように充填され、排ガスのスムーズな流れが妨げられないようになっている。

【0017】

半導体製造装置21からの排ガスは、導入管3を通り、反応除去部1内に導入され、ここで上述の化学反応によって有害ガス成分が除去され、浄化された排ガスはポンプ22に吸引されて導出管4から系外に排出される。

また、半導体製造装置21からの排ガス中に、 SiH_4 や PH_3 などの除去反応に酸素が必要である有害ガス成分が含まれている場合には、酸素供給管5から適量の酸素を排ガスとともに反応除去部1内に送り込むことになる。

【0018】

このような排ガス処理剤にあつては、多孔質で実質的な表面積が極めて大きいため、有

害ガス成分との接触面積が大きくなり、処理剤単位量当たりの排ガス処理量を大きくとることができ、少ない処理剤量で多量の排ガスを処理できる。

また、処理後の排ガス処理剤は、 CaF_2 （フッ化カルシウム、蛍石）、 CaSiO_3 （ケイ酸カルシウム）や $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ （リン酸カルシウム）となり、これらカルシウム化合物は、安定で無害であり、何らの後処理も不要であり、さらにはフッ素原料、ガラス原料、燐原料などに再利用できる。

さらに、処理装置の構造が簡単であり、特別の設備が不要であるため、設備コストも安価で済む。

【0019】

以下、具体例を示す。

（例1）

図1に示した排ガスの処理装置を用いて、半導体製造装置から排出された排ガス中の有害ガス成分を除去した。

排ガス処理剤2としては、98%以上の純度の酸化カルシウムからなり、粒径3mm、表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、空間率40%、全表面における水酸化カルシウムの割合50%の酸化カルシウムを用いた。この排ガス処理剤2を反応除去部1の容器11内に300g、空隙率50%で充填した。

上記排ガス中には、 CF_4 2%、 SiF_4 0.5%が含まれており、この排ガスを流量300SCCMで流した。また、これと同時に酸素供給管5から純酸素を流量20SCCMで反応除去部1に供給した。

反応除去部1から排出された排ガス中の各成分を定量したところ、 CF_4 0.005%、 SiF_4 0.01%となっていた。

また、反応除去部1の容器11内の排ガス処理剤2の温度は、最高65℃まで上昇した。さらに、容器11の外部からヒータによって該容器を400℃に加熱し反応を促進しながら、酸化カルシウムの消費効率を求めた。消費効率は該反応除去部に導入した排ガス中の全フッ素量と該反応除去部から排出された排ガス中の全フッ素量から算出した。その結果、酸化カルシウムの消費効率は約97%であった。

【産業上の利用可能性】

【0020】

この発明の処理剤は、半導体製造装置から排出される排ガスに限らず、同様の有害ガス成分を含む排ガスの浄化にも使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

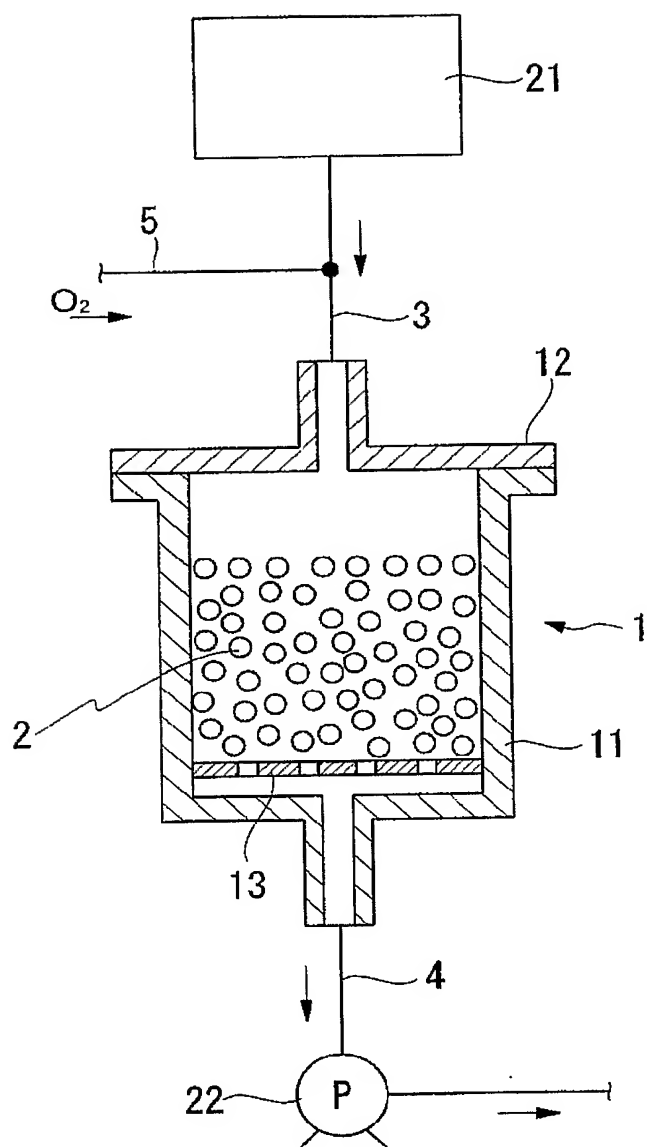
【図1】本発明の排ガスの処理装置の一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

【0022】

1・・・反応除去部、2・・・排ガス処理剤

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 半導体製造装置から排出される排ガス中に含まれるフッ化物ガスまたは金属水素化物ガスからなる有害ガス成分を除去する排ガス処理剤として、処理剤単位量当たりの処理量が多く、少量の処理剤で多量の排ガスを処理でき、しかも除去処理後の処理剤を廃棄処分する際にも、特別の廃棄処理を施す必要のない排ガス処理剤を得る。

【解決手段】 粒状で、多孔質であり、その表面の一部が水酸化カルシウムとなっている酸化カルシウムからなる排ガス処理剤。表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが、空間率が $10 \sim 50 \%$ であることが好ましい。この酸化カルシウムは、粒状の炭酸カルシウムを焼成して得られたものである。半導体製造装置から排出される排ガスを気体状のまま、この排ガス処理剤に接触させて有害ガス成分を反応させて除去する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-020976
受付番号	50400146645
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 16 年 1 月 30 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000231235
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 丁目 16 番 7 号
【氏名又は名称】	日本酸素株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	志賀 正武
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	高橋 詔男
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	渡邊 隆
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	青山 正和
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	鈴木 三義
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】 村山 靖彦

特願 2 0 0 4 - 0 2 0 9 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 3 1 2 3 5]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 6 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号
氏 名 日本酸素株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号
氏 名 太陽日酸株式会社